



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 05 295 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
B 01 D 53/86
B 01 D 53/96

⑳ Aktenzeichen: 198 05 295.2
㉔ Anmeldetag: 10. 2. 98
㉕ Offenlegungstag: 3. 9. 98

DE 198 05 295 A 1

③① Unionspriorität:
043442/97 27. 02. 97 JP
⑦① Anmelder:
Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Tokio/Tokyo, JP
⑦④ Vertreter:
PAe Reinhard, Skuhra, Weise & Partner, 80801
München

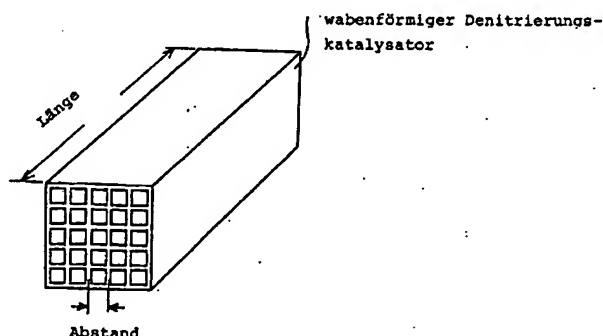
⑦② Erfinder:
Obayashi, Yoshiaki, Hiroshima, JP; Iida, Kouzo,
Hiroshima, JP; Morii, Atsushi, Nagasaki, JP; Naito,
Osamu, Nagasaki, JP; Hattori, Akira, Nagasaki, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Regeneration eines Denitrierungskatalysators

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft (1) ein Verfahren zur Regenerierung eines Denitrierungskatalysators, wobei zur Regenerierung eines Denitrierungskatalysators mit verringerter Denitrierungsleistung der Katalysator mit einer Reinigungsflüssigkeit mit einer Fluorwasserstoffsäurekonzentration von 0,3 bis 3 Gew.-% gereinigt und bei einer Temperatur von 20 bis 80°C gehalten wird, und (2) ein Verfahren zur Regenerierung eines Denitrierungskatalysators, wobei ein Denitrierungskatalysator mit einer verringerten Denitrierungsleistung unter den in (1) beschriebenen Bedingungen gereinigt, der gereinigte Katalysator getrocknet und der Katalysator mit einer katalytisch aktiven Komponente imprägniert wird, so daß diese auf dem Katalysator abgelagert wird.



DE 198 05 295 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regeneration eines Denitrierungskatalysators sowie einen durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen Denitrierungskatalysator.

- 5 Zur Entfernung von in Dampfkesseln (Boilern) und verschiedenen Verbrennungsöfen entstehenden Stickoxiden (nachfolgend als NO_x bezeichnet), um die Luftverschmutzung zu verringern, wird weitverbreitet ein katalytisches Ammoniakreduktionsverfahren verwendet, wobei Ammoniak als Reduktionsmittel eingesetzt wird und Stickoxide zu Stickstoff und Wasser durch Kontakt mit einem Katalysator abgebaut werden. Die meisten der zur Zeit eingesetzten Katalysatoren zur Entfernung von NO_x sind aus praktischen Zwecken wabenkörperförmige Katalysatoren, die Durchgangslöcher mit einem rechteckigen Querschnitt in 1 bis 10facher Anordnung aufweisen, um ein Verstopfen durch in den Abgasen vorhandenen Staub zu verhindern und um die Kontaktfläche für das Gas zu vergrößern. Was die Katalysatorbestandteile anbelangt, ist Titanoxid als Grundbestandteil am geeignetsten und Vanadium, Wolfram und ähnliche Stoffe werden üblicherweise als aktive Bestandteile eingesetzt. Demnach sind binäre TiO_2 - WO_3 -Katalysatoren und ternäre TiO_2 - V_2O_5 - WO_3 -Katalysatoren weit verbreitet. Die katalytische Leistung eines derartigen Denitrierungskatalysators nimmt mit zunehmender Betriebsdauer schrittweise ab, wobei die Ursache für die Verringerung der katalytischen Leistungsfähigkeit beispielsweise von der Abgasquelle (beispielsweise aus dem Boiler) abhängt.

- Beispielsweise wird bei Abgasen aus einem mit Öl beheizten Boiler im Staub der Abgase vorhandenes Natrium auf dem Katalysator abgelagert und bewirkt eine Verringerung der katalytischen Leistungsfähigkeit. Bei Abgasen aus einem mit Kohle beheizten Boiler wird hauptsächlich das im Staub der Abgase enthaltene Calcium auf den Katalysatoroberflächen abgelagert, und es reagiert mit im Abgas vorhandenen Schwefelsäureanhydrid unter Bildung von Calciumsulfat. Dieses Calciumsulfat bedeckt die Katalysatoroberflächen und verhindert, daß NO - und NH_3 -Gase in das Innere des Katalysators eindringen, wodurch die katalytische Leistungsfähigkeit verringert wird. Aus dem Stand der Technik ist bekannt, daß Katalysatoren, die aufgrund dieser Ursachen eine verringerte katalytische Leistungsfähigkeit aufweisen, durch ihre Reinigung mit Wasser oder einer wässrigen Salzsäurelösung regenerierbar sind.

- 25 Die aus dem Stand der Technik bekannten Reinigungsverfahren, die Wasser oder eine wässrige Salzsäurelösung einsetzen, weisen jedoch den Nachteil auf, daß bei einigen Katalysatoren nur eine geringe regenerative Wirkung erreichbar ist. Für derartige Katalysatoren ist zur Zeit kein wirksames Verfahren für ihre Regenerierung bekannt.

- Es ist deshalb eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Regenerierung von Denitrierungskatalysatoren zu schaffen, das die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile vermeidet. Das erfindungsgemäße Verfahren ist durch die im Anspruch 1 näher beschriebenen Merkmale gekennzeichnet. Bevorzugte Ausgestaltungen ergeben sich aus den Unteransprüchen, der nachfolgenden Beschreibung sowie den Ausführungsbeispielen.

- Bei den Versuchen zur Regenerierung von Katalysatoren, die zur Reinigung von Abgasen aus mit Kohle beheizten Boilern eingesetzt wurden, fanden die vorliegenden Erfinder, daß einige Katalysatoren durch übliche Reinigungsverfahren unter Verwendung von Wasser oder einer wässrigen Lösung von Salzsäure kaum und nur schwer regenerierbar waren. Weitere Untersuchungen zeigten, daß auf den Oberflächen dieser Katalysatoren eine hohe Konzentration an Siliciumdioxid (SiO_2) vorliegt, so daß diese durch das Reinigen mit Wasser oder einer wässrigen Salzsäurelösung nicht regenerierbar sind.

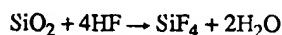
- Denitrierungskatalysatoren, die zur Reinigung von Abgasen aus der Verbrennung von Gas benutzt werden, zeigen im allgemeinen zwischenzeitlich nur geringe Verschlechterungen. Jedoch wurde vor einiger Zeit bei einigen Katalysatoren, die zur Reinigung von Abgasen aus Gasturbinen eingesetzt werden, festgestellt, daß eine bemerkenswerte Verschlechterung der katalytischen Leistungsfähigkeit stattfindet. Forschungen bei diesen Katalysatoren zeigten weiterhin, daß eine hohe Konzentration an Siliciumdioxid auf den Oberflächen der Katalysatoren vorhanden ist, und daß sie durch herkömmliche Reinigungsmethoden unter Verwendung von Wasser oder einer wässrigen Salzsäurelösung kaum regenerierbar sind.

- 45 Um den Grund für die Ablagerung von Siliciumdioxid auf den Oberflächen eines Katalysators, der zur Reinigung von bei der Gasverbrennung entstehenden Abgasen eingesetzt wird, zu verstehen, wurde der in der Abgasquelle eingesetzte Brennstoff untersucht. Es wurde gefunden, daß das in dieser Gasturbine eingesetzte Brennstoffgas nicht nur LNG aufwies, sondern auch Faulgase, die durch den Abbau von Schlamm aus Abwasser erhalten wurden. Deshalb wurde das Faulgas auf Siliciumverbindungen hin untersucht, und es zeigte sich, daß organische Siliciumverbindungen (Silicone) vorlagen. Man nimmt deshalb an, daß ein Teil des Siloxans (Si-O-Si), das das Basisskelett von Siliconen bildet, zurückbleibt und auf den Katalysatoroberflächen adsorbiert und in Form seines Abbauprodukts Siliciumdioxid abgelagert wird, oder daß feine Siliciumdioxidteilchen von Submikrogröße durch die Verbrennung organischer Siliconverbindungen entstehen und auf dem Katalysator abgelagert werden.

Die vorliegenden Erfindung baut auf diesen Untersuchungen und Erkenntnissen auf.

- 55 Aufgrund der oben stehenden Untersuchungen wird erfindungsgemäß bereit gestellt (1) ein Verfahren zur Regenerierung eines Denitrierungskatalysators, wobei zur Regenerierung eines Denitrierungskatalysators mit verringerter Denitrierungsleistung der Katalysator mit einer Reinigungsflüssigkeit mit einer Fluorwasserstoffsäurekonzentration von 0,3 bis 3 Gew.-% gereinigt und diese bei einer Temperatur von 20 bis 80°C gehalten wird, und (2) ein Verfahren zur Regenerierung eines Denitrierungskatalysators, wobei ein Denitrierungskatalysator mit einer verringerten Denitrierungsleistung unter den in (1) beschriebenen Bedingungen gereinigt, der gereinigte Katalysator getrocknet und der Katalysator mit einer katalytisch aktiven Komponente imprägniert wird, so daß diese auf dem Katalysator abgelagert bzw. aufgetragen wird.

- 60 Erfindungsgemäß werden die auf einem Katalysator abgelagerten Siliciumdioxidverbindungen (hauptsächlich Siliciumdioxid) mit einer wässrigen Fluorwasserstoffsäurelösung gereinigt und gemäß dem nachfolgenden Reaktionschema umgesetzt:



Das erhaltene, wasserlösliche Siliciumtetrafluorid (SiF_4) wird in der Reinigungsflüssigkeit gelöst. Auf diese Weise können die auf den Katalysatorflächen abgelagerten Siliciumdioxidverbindungen entfernt werden.

Wenn schwer lösliche Siliciumdioxidverbindungen auf den Katalysatorflächen abgelagert werden, ist es schwierig, diese aufzulösen, wenn die Fluorwasserstoffsäure enthaltende Reinigungsflüssigkeit eine Umgebungstemperatur von ca. 20°C aufweist. Demnach ist es notwendig, zur Verbesserung der Reinigungswirkung die Temperatur der Reinigungsflüssigkeit zu erhöhen. Auf diese Weise wird die Reinigungswirkung erhöht, wobei jedoch ein erhöhter Anteil des Vanadiums, der eine katalytisch aktive Komponente darstellt, herausgelöst wird, was zu einer Verringerung der im Katalysator verbleibenden Vanadiumkonzentration führt. Obwohl die für die verringerte Denitrierungsleistung verantwortlichen Siliciumdioxidverbindungen entfernt wurden, ist es deshalb offensichtlich unmöglich, die Denitrierungsleistungsfähigkeit wieder herzustellen. Demnach ist es in solchen Fällen, bei denen ein erhöhter Vanadiumanteil aus dem Katalysator unter bestimmten Reinigungsbedingungen herausgelöst wird, notwendig, die katalytische Leistungsfähigkeit durch Imprägnierung des Katalysators mit Vanadium wieder herzustellen, so daß es auf dem Katalysator abgelagert wird.

Gemäß dem Stand der Technik konnten Katalysatoren, die aufgrund einer Ablagerung von Siliciumdioxidverbindungen eine verringerte Leistungsfähigkeit aufwiesen, nicht regeneriert werden und mußten deshalb entsorgt werden. Aufgrund der vorliegenden Erfindung ist es jedoch möglich, derartige Katalysatoren zu regenerieren und hierdurch ihren Anteil an industriellem Abfall zu verringern. Die vorliegende Erfindung ermöglicht deshalb signifikante Verbesserungen im industriellen Bereich.

Die Erfindung wird nachfolgend auch anhand der beiliegenden Figur näher erläutert. Fig. 1 zeigt eine Perspektivdarstellung eines wabenförmigen Denitrierungskatalysators, der in den erfindungsgemäßen und nachfolgenden beschriebenen Beispielen verwendet wurde.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Regenerierung eines Denitrierungskatalysators, der zur Entfernung von Stickoxiden aus Verbrennungsabgasen eingesetzt wird. Wenn also die katalytische Leistungsfähigkeit eines derartigen Katalysators aufgrund der auf den Katalysatoroberflächen abgelagerten Siliciumdioxidverbindungen verringert ist, kann der Katalysator durch Reinigen mit einer wässrigen Fluorwasserstoffsäure (HF) regeneriert werden, so daß das auf den Katalysatoroberflächen abgelagerte Siliciumdioxid in Form von Siliciumtetrafluorid gelöst wird. Falls die Fluorwasserstoffsäurekonzentration unzureichend niedrig ist, wird kein ausreichender regenerativer Effekt erzielt. Andererseits wird bei einer zu hohen Konzentration an Fluorwasserstoffsäure zwar eine ausreichende regenerative Wirkung erzielt, aber ein Teil des im Ton-Mineral (beispielsweise saurer Ton oder Diatomeenerde) und in den Glasfasern (die hauptsächlich aus Siliciumdioxid bestehen), die zum Katalysator in einer Menge von mehreren Prozent bis zu mehreren Zehnprozent zur Aufrechterhaltung der Festigkeit des Katalysators zugegeben werden, enthaltenen Siliciumdioxids wird ebenfalls herausgelöst. Aufgrund dessen kann die Katalysatorfestigkeit auf ein Niveau verringert werden, das geringer ist als dasjenige, das in den Industrieanlagen tatsächlich erforderlich ist. Demnach ist es zum Erhalten einer regenerativen Wirkung bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung der Katalysatorfestigkeit notwendig, den Katalysator mit einer wässrigen Lösung mit einer Fluorwasserstoffsäurekonzentration von 0,3 bis 3 Gew.-% zu reinigen.

In den Fällen, in denen das auf den Katalysatorflächen abgelagerte Siliciumdioxid in einer schwer löslichen Form vorliegt, kann ein ausreichender regenerativer Effekt unter Verwendung einer wässrigen Fluorwasserstoffsäure bei Umgebungstemperatur nicht erzielt werden. In derartigen Fällen kann das auf den Katalysatorflächen abgelagerte schwer lösliche Siliciumdioxid dadurch entfernt werden, daß die Temperatur der Fluorwasserstoffsäure enthaltenden Reinigungsflüssigkeit auf 20 bis 80°C erhöht wird. Wenn die Temperatur der Fluorwasserstoffsäure enthaltenden Reinigungsflüssigkeit jedoch höher wird, wird das eine katalytisch aktive Komponente bildende Vanadium aus dem Katalysator herausgelöst, wodurch eine Verringerung der Denitrierungsleistungsfähigkeit aufgrund einer verringerten Vanadiumkonzentration im Katalysator bewirkt wird. Demnach wird erfindungsgemäß dann, wenn der Katalysator von den Siliciumdioxidverbindungen befreit wurde und er mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde, mit Vanadium imprägniert, so daß das Vanadium auf dem Katalysator abgelagert und die Vanadiumkonzentration im Katalysator hierdurch auf den Vanadiumgehalt vor dem Reinigungsschritt wieder eingestellt wird. Um den Katalysator mit Vanadium zu imprägnieren, wird der Katalysator in eine wässrige Lösung getaucht, die durch Auflösen einer Vanadiumverbindung (beispielsweise Vanadiumpentoxid, Ammoniummetavanadat oder Vanadylsulfat) in Wasser, einer Lösung einer organischen Säure oder einer Lösung eines Amins, hergestellt wurde.

Um die Effekte der vorliegenden Erfindung zu zeigen, werden nachfolgend Beispiele und Vergleichsbeispiele aufgeführt.

Beispiel 1

Sechs Denitrierungskatalysatoren (zusammengesetzt aus 89,2 Gew.-% TiO_2 , 10,2 Gew.-% WO_3 und 0,6 Gew.-% V_2O_5) mit einer wabenförmigen Gestaltung und Zwischenräumen von 7,4 mm (vgl. Fig. 1) wurden bereitgestellt. Diese Katalysatoren wurden in Abgasen aus der mit Kohle beheizten Boilieranlage A etwa 23 000 Stunden lang benutzt, und sie wiesen demnach eine verringerte Denitrierungsleistung auf. Um diese Katalysatoren zu regenerieren, wurde jeder der Katalysatoren in 4,0 Volumina einer Reinigungsflüssigkeit mit einer wässrigen Lösung mit einer HF-Konzentration von 0,03, 0,1, 0,3, 1, 3 oder 5 Gew.-% getaucht, bei 20°C 4 Stunden lang darin stehen gelassen, mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Die so behandelten Katalysatoren werden als "Katalysatoren 1-6" bezeichnet.

Vergleichsbeispiel 1

Zwei Denitrierungskatalysatoren, die in gleicher Weise wie im Beispiel 1 beschrieben behandelt wurden, wurden bereitgestellt. Um diese Katalysatoren zu regenerieren, wurde jeder von ihnen in 4,0 Volumina einer Reinigungsflüssigkeit aus Wasser oder einer wässrigen Lösung mit einer HCl-Konzentration von 1 Gew.-% getaucht und bei 20°C 4 Stunden lang stehen gelassen, mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Die so behandelten Katalysatoren werden als "Katalysatoren 51 und 61" bezeichnet.

Beispiel 2

Es wurden 12 Denitrierungskatalysatoren (zusammengesetzt aus 89,2 Gew.-% TiO_2 , 10,2 Gew.-% WO_3 und 0,6 Gew.-% V_2O_5) mit einer wabenförmigen Gestaltung und einem Abstand von 7,4 mm bereit gestellt. Diese Katalysatoren wurden in einer kohlebetriebenen Warmwasseranlage B etwa 45 000 Stunden lang benutzt, und sie wiesen demnach eine verringerte Denitrierungsleistungsfähigkeit auf. Zur Regenerierung dieser Katalysatoren wurde jeder der Katalysatoren in 4,0 Volumina einer Reinigungsflüssigkeit aus einer wässrigen Lösung mit einer HF-Konzentration von 0,3, 1,0 oder 3,0 Gew.-% eingetaucht, 4 Stunden lang stehen gelassen, und die Temperatur der Reinigungsflüssigkeit wurde bei 20, 40, 60 oder 80°C aufrecht erhalten, die Katalysatoren wurden mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Die so behandelten Katalysatoren werden als "Katalysatoren 7-18" bezeichnet. Weiterhin wurden diese Katalysatoren in eine Lösung getaucht, die durch Auflösen von Vanadumpentoxid in einer wässrigen Oxalsäurelösung hergestellt wurde, so daß die Vanadiumkonzentration in den Katalysatoren auf ihren Gehalt an Vanadium vor dem Reinigungsschritt wieder eingestellt wurde. Die so erhaltenen Katalysatoren werden als "Katalysatoren 19-30" bezeichnet.

Vergleichsbeispiel 2

Es wurden 2 Denitrierungskatalysatoren, die in gleicher Weise wie in Beispiel 2 beschrieben behandelt wurden, bereit gestellt. Um diese Katalysatoren zu regenerieren, wurde jeder von ihnen in gleicher Weise wie im Beispiel 2 behandelt, mit der Ausnahme, daß Wasser oder eine wässrige Lösung mit einer HCl-Konzentration von 1 Gew.-% als Reinigungsflüssigkeit eingesetzt wurde, und die Temperatur der Reinigungsflüssigkeit wurde bei 40°C gehalten. Die so behandelten Katalysatoren werden als "Katalysatoren 52 und 62" bezeichnet. Weiterhin wurde der Katalysator 62 in gleicher Weise wie im Beispiel 2 beschrieben behandelt, so daß die Vanadiumkonzentration im Katalysator auf den Vanadiumgehalt vor der Reinigung eingestellt wurde. Der so erhaltene Katalysator wird als "Katalysator 63" bezeichnet.

Beispiel 3

Es wurde ein Denitrierungskatalysator (zusammengesetzt aus 86,5 Gew.-% TiO_2 , 9,8 Gew.-% WO_3 und 3,7 Gew.-% V_2O_5) mit einer wabenförmigen Konfiguration und einem Abstand von 3,3 mm bereit gestellt. Dieser Katalysator wurde in einer Gasturbinenanlage C, mit Kohle beheizter Warmwasseranlage B unter Verwendung von Faulgas aus dem Abbau von Abwässern als Teil des Brennstoffs etwa 5 000 Stunden lang eingesetzt, und der Katalysator wies demnach eine verringerte Denitrierungsleistung auf. Um diesen Katalysator zu regenerieren wurde er in 4,0 Volumina einer Reinigungsflüssigkeit aus einer wässrigen Lösung mit einer HF-Konzentration von 1 Gew.-% getaucht, 3 Stunden lang bei 60°C darin stehen gelassen, mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Der so behandelte Katalysator wird als "Katalysator 31" bezeichnet. Weiterhin wurde dieser Katalysator in eine Lösung getaucht, der durch Auflösen von Vanadumpentoxid in einer wässrigen Oxalsäurelösung hergestellt wurde, so daß die Vanadiumkonzentration in den Katalysatoren auf ihren Vanadiumgehalt vor dem Reinigungsschritt eingestellt wurde. Der so erhaltene Katalysator wird als "Katalysator 32" bezeichnet.

Vergleichsbeispiel 3

Es wurden 2 in gleicher Weise wie in Beispiel 3 beschriebene Denitrierungskatalysatoren bereit gestellt. Um diese Katalysatoren zu regenerieren wurde jeder der Katalysatoren in gleicher Weise wie in Beispiel 3 beschrieben behandelt, mit der Ausnahme, daß Wasser oder eine wässrige Lösung mit einer HCl-Konzentration von 1 Gew.-% als Reinigungsflüssigkeit eingesetzt wurde. Die so behandelten Katalysatoren werden als "Katalysatoren 54 und 64" bezeichnet. Weiterhin wurde der Katalysator 64 in gleicher Weise wie in Beispiel 3 beschrieben aufbereitet, so daß die Vanadiumkonzentration im Katalysator auf den gleichen Gehalt an Vanadium wie vor der Reinigung eingestellt wurde. Der so erhaltene Katalysator wird als "Katalysator 65" bezeichnet.

Versuche

Die ungebrauchten Katalysatoren und die in den mit Kohle beheizten Warmwasseranlagen A und B und der Gasturbinenanlage C eingesetzten Katalysatoren und die in den oben genannten Beispielen und Vergleichsbeispielen erhaltenen Katalysatoren wurden in Bezug auf ihre Denitrierungsleistung unter den in der Tabelle 1 gezeigten Bedingungen vergleichsweise getestet. In den Beispielen 1 und 2 wurden weiterhin die Druckfestigkeiten der Katalysatoren bestimmt. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 2, 3 und 4 angegeben.

DE 198 05 295 A 1

Tabelle 1

Testbedingungen

Testprobe	Katalysator für	Katalysator	5
Anlage	mit Kohle beheizte	für Gasturbi-	
	Boiler	nen	
Katalysatorform	46mm x 53mm x	43mm x 53mm x	10
	800mm (L)	500 mm (L)	
Fließgeschwindig-	20,2 Nm ³ /m ² ·hr	23,0 Nm ³ /m ² ·hr	15
keit des Gases			
SV-Wert	10.400 hr ⁻¹	20.200 hr ⁻¹	
NH ₃ /NO _x -Verhältnis	1,0	1,0	
Gastemperatur	380°C	370°C	20
Gaszusammensetzung	NO _x = 150 ppm	NO _x = 65 ppm	
	NH ₃ = 150 ppm	NH ₃ = 65 ppm	
	SO _x = 800 ppm	SO _x = 0 ppm	25
	O ₂ = 4%	O ₂ = 14%	
	CO ₂ = 12%	CO ₂ = 5%	
	H ₂ O = 11%	H ₂ O = 5%	30
	N ₂ = Rest	N ₂ = Rest	
			35
			40
			45
			50
			55
			60
			65

Tabelle 2

Testergebnisse

Anlage	Beispiel und Vergleichsbeispiel		Katalysator	Denitrierungsgrad (%)	Druckfestigkeitsverhältnis
A. (mit Kohle befeuert)	Beispiel 1	0,03% HF	1	73,1	1,03
		0,1% HF	2	78,0	1,05
		0,3% HF	3	80,7	1,00
		1% HF	4	80,9	0,95
		3% HF	5	80,9	0,92
		5% HF	6	80,7	0,47
	Vergleichsbeispiel 1		51	71,0	—
			61	71,0	—
	—		**	67,9	1,05
	—		***	80,7	1,00

Denitrierungsgrad (%) = $\{[(\text{Einlaß NO}_x\text{-Gehalt}) - (\text{Auslaß NO}_x\text{-Gehalt})] / (\text{Einlaß NO}_x\text{-Gehalt})\} \times 100$

Druckfestigkeitsverhältnis = $(\text{Druckfestigkeit der Testprobe}) / (\text{Druckfestigkeit des ungebrauchten Katalysators})$

** gebrauchter Katalysator

*** ungebrauchter Katalysator

Tabelle 2

Testergebnisse

5	Anlage	Beispiel und Vergleichsbeispiel	Katalysator	Denitrierungsgrad (%)	Druckfestigkeitsverhältnis	
10	A. (mit Kohle befeuert)	Beispiel 1	0,03% HF	1	73,1	1,03
15			0,1% HF	2	78,0	1,05
20			0,3% HF	3	80,7	1,00
25			1% HF	4	80,9	0,95
30			3% HF	5	80,9	0,92
35			5% HF	6	80,7	0,47
		Vergleichsbeispiel 1	51	71,0	—	
			61	71,0	—	
		—	**	67,9	1,05	
		—	***	80,7	1,00	

°Denitrierungsgrad (%) = $\{[(\text{Einlaß NO}_x\text{-Gehalt}) - (\text{Auslaß NO}_x\text{-Gehalt})] / (\text{Einlaß NO}_x\text{-Gehalt})\} \times 100$

Druckfestigkeitsverhältnis = $(\text{Druckfestigkeit der Testprobe}) /$
 $(\text{Druckfestigkeit des ungebrauchten Katalysators})$

** gebrauchter Katalysator

*** ungebrauchter Katalysator

Tabelle 4

Anlage	Bsp. und Vergleichs- bsp.	Katalysator	Denitrie- rungsgrad (%)
C	Beispiel 3	31	94,5
		32	95,4
	Vergleichs- bsp. 3	54	86,0
(Gas-		64	86,2
turbine)		65	86,2
		benutzter Katalysator	86,0
		unbenutzter Katalysator	96,7

$$\text{Denitrierungsgrad (\%)} = \{[(\text{Einlaß NO}_x\text{-Gehalt}) - (\text{Auslaß NO}_x\text{-Gehalt})] / (\text{Einlaß NO}_x\text{-Gehalt})\} \times 100$$

Aus diesen Ergebnissen kann entnommen werden, daß bei Regeneration eines Katalysators mit einer verringerten Denitrierungsleistung aufgrund der Ablagerung von Siliciumdioxidverbindungen auf den Katalysatorflächen mit Hilfe einer Reinigungsflüssigkeit die Wirkung unzureichend ist, wenn die Fluorwasserstoffsäurekonzentration der Reinigungsflüssigkeit unter 0,3 Gew.-% liegt. Andererseits wird die Denitrierungsleistung bei einer Fluorwasserstoffsäurekonzentration über 3 Gew.-% wieder hergestellt, wobei jedoch ein Teil des im Ton enthaltenen Siliciumdioxids und ein Teil des Siliciumdioxids in den Glasfasern, die zum Katalysator während der Herstellung zur Aufrechterhaltung der Festigkeit des Katalysators zugegeben wurden, herausgelöst werden, wodurch eine Festigkeitsverminderung stattfindet. Demnach sollte die Fluorwasserstoffsäurekonzentration der Reinigungsflüssigkeit bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 3 Gew.-% liegen.

Weiterhin kann aus den Ergebnissen des Beispiels 2 entnommen werden, daß dann, wenn die auf den Katalysatorflächen abgelagerten Siliciumdioxidverbindungen schwer löslich sind, die Siliciumdioxidverbindungen nur schwer gelöst werden können, wenn die Reinigungsflüssigkeit eine Temperatur von etwa 20°C aufweist, wodurch kein ausreichender und zufriedenstellender regenerativer Effekt erzielbar ist. In derartigen Fällen ist es notwendig, die Reinigungsflüssigkeit auf eine Temperatur von über 20°C, bevorzugt von 40°C oder darüber, zu erhitzen. Falls jedoch die Temperatur der Reinigungsflüssigkeit 80°C erreicht, wird die Katalysatorfestigkeit verringert. Demnach sollte die Temperatur der Reinigungsflüssigkeit bevorzugt im Bereich von 40 bis 60°C liegen.

Wenn die Reinigungsflüssigkeit eine Temperatur von 40°C oder darüber aufweist, wird Vanadium, das eine katalytisch aktive Komponente darstellt, während des Reinigungsprozesses herausgelöst, wodurch eine Verringerung der katalytischen Leistung stattfindet. Demnach kann der Katalysator nach Entfernen der Siliciumdioxidverbindungen durch ihre Auflösung dadurch regeneriert werden, daß der Katalysator mit dem verlorenen Vanadium imprägniert wird.

Patentansprüche

- Verfahren zur Regeneration eines Denitrierungskatalysators, dadurch gekennzeichnet, daß zur Regeneration eines Denitrierungskatalysators mit verringerter Denitrierungsleistung der Katalysator mit einer Reinigungsflüssigkeit mit einer Fluorwasserstoffsäurekonzentration von 0,3 bis 3 Gew.-% gereinigt, wobei die Reinigungsflüssigkeit bei einer Temperatur von 20 bis 80°C gehalten wird.
- Verfahren zur Regeneration eines Denitrierungskatalysators, dadurch gekennzeichnet, daß die Schritte zur Reinigung eines Denitrierungskatalysators mit verringerter Denitrierungsleistung unter den in Anspruch 1 beschriebenen Bedingungen durchgeführt werden, der gereinigte Katalysator getrocknet wird und der Katalysator mit einem katalytisch aktiven Bestandteil imprägniert wird, um diesen Bestandteil auf den Katalysator aufzubringen.
- Verfahren zur Regenerierung eines Denitrierungskatalysators nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als katalytisch aktiver Bestandteil Vanadium eingesetzt wird.
- Verfahren zur Regenerierung eines Denitrierungskatalysators nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator mit der Reinigungsflüssigkeit gereinigt wird und diese bei einer Temperatur von 40 bis 60°C gehalten wird.
- Denitrierungskatalysator, dadurch gekennzeichnet, daß er durch ein Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 regeneriert wurde.

- Leerseite -

FIG. 1

